

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

6

(11)Publication number : 08-209541

(43)Date of publication of application : 13.08.1996

(51)Int.Cl. D06M 15/423  
C08L101/00  
C09D 5/00  
C09D161/20  
C09K 3/18

(21)Application number : 07-014539

(71)Applicant : SHOWA DENKO KK  
NEGAMI KOGYO KK

(22)Date of filing : 31.01.1995

(72)Inventor : TAKAUJI HISAO  
YASUE TOSHIRO  
KITA SHINYA  
SUGANO SHUNJI

(54) WATERPROOF MOISTURE-PERMEABLE PROCESSING AGENT HAVING DEW  
CONDENSATION PREVENTING FUNCTION AND TEXTILE CLOTH PROCESSED WITH  
THE AGENT

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a waterproof moisture-permeable processing agent capable of easily absorbing a large amount of water simply by coating and drying, and giving not only a waterproofing moisture-permeable film repeating moisture adsorption and desorption by the variation of the humidity of atmosphere but also a porous membrane having air-permeability according to the compounding ratio and provide a textile cloth treated with the agent.

CONSTITUTION: This waterproof moisture-permeable processing agent having dew condensation preventing function is produced by compounding (A) 100 pts.wt. (in terms of solid resin) of a synthetic resin liquid with (B) 10-300 pts.wt. of fine powder of one or more kinds of amino resins insoluble in solvents. The processed textile cloth is produced by coating or laminating the processing agent to at least one surface of a fiber structure. The waterproof moisture-permeable processing agent having dew condensation preventing function can impart a textile product with excellent waterproofness, moisture-permeability and air-permeability by a simple processing method to obtain a product having excellent dew condensation preventing effect, giving dry and soft feeling and producible at a low cost.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 30.11.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-209541

(43) 公開日 平成8年(1996)8月13日

|                            |       |        |     |        |
|----------------------------|-------|--------|-----|--------|
| (51) Int. Cl. <sup>8</sup> | 識別記号  | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| D 0 6 M 15/423             |       |        |     |        |
| C 0 8 L 101/00             | LSY   |        |     |        |
| C 0 9 D 5/00               | PPG   |        |     |        |
| 161/20                     | PHK   |        |     |        |
| C 0 9 K 3/18               | 1 0 1 |        |     |        |

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 13 頁)

|           |                 |          |   |
|-----------|-----------------|----------|---|
| (21) 出願番号 | 特願平7-14539      | (71) 出願人 | 000002004<br>昭和電工株式会社<br>東京都港区芝大門1丁目13番9号 |
| (22) 出願日  | 平成7年(1995)1月31日 | (71) 出願人 | 390028048<br>根上工業株式会社<br>石川県能美郡根上町道林町口22  |
|           |                 | (72) 発明者 | 高氏 久雄<br>東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電<br>工株式会社内   |
|           |                 | (72) 発明者 | 安江 敏郎<br>東京都港区芝大門一丁目13番9号 昭和電<br>工株式会社内   |
|           |                 | (74) 代理人 | 弁理士 志賀 正武 (外 2 名)<br>最終頁に続く               |

(54) 【発明の名称】 結露防止機能を有する防水透湿性加工剤及びそれによって加工した繊維布帛

(57) 【要約】

【目的】 塗布・乾燥するのみで容易に多量の水分を吸着することができ、雰囲気湿度により吸湿と放湿を繰り返す防水透湿性皮膜のみならず、配合比率によっては通気性を有する多孔質皮膜を得ることのできる防水透湿性加工剤及びそれによって加工された繊維布帛の提供。

【構成】 合成樹脂液 (A) の樹脂固形分 1 0 0 重量部に対して、溶媒不溶性のアミノ樹脂 (B) の微粒子粉末を単独または混合して 1 0 ~ 3 0 0 重量部を配合してなる結露防止機能を有する防水透湿性加工剤を、繊維構造物の少なくとも片面に塗布するか又はラミネートしてなる繊維布帛。

【効果】 本発明の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、繊維製品に簡便な加工方法で優れた防水性、透湿性と通気性を付与し、しかも結露防止効果が優れたドライタッチでソフトな風合を備え、経済性に優れた製品を提供することが可能である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 合成樹脂液（A）の樹脂固形分100重量部に対して、溶媒不溶性のアミノ樹脂（B）の微粒子粉末を単独または混合して10～300重量部を配合してなることを特徴とする結露防止機能を有する防水透湿性加工剤。

【請求項2】 溶媒不溶性のアミノ樹脂（B）の微粒子粉末が、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂及びこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする請求項1記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤。

【請求項3】 溶媒不溶性のアミノ樹脂（B）の微粒子粉末が、平均粒子径が0.1～50ミクロンであり、かつ吸油量が100～2000ml/100gであるものであることを特徴とする請求項1又は2記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤。

【請求項4】 溶媒不溶性のアミノ樹脂（B）が、一部アルコール変性されたものであることを特徴とする請求項1、2又は3記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤。

【請求項5】 合成樹脂液（A）が、ポリウレタン、アクリル系共重合体、シリコーンを主成分とする高分子物質、塩化ビニルを主成分とする高分子物質、クロルスルホン化ポリエチレンの単体または共重合体もしくはこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする請求項1記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤。

【請求項6】 請求項1、2、3、4又は5に記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤を、繊維構造物の少なくとも片面に塗布するか又はラミネートしてなることを特徴とする繊維布帛。

【請求項7】 請求項6記載の繊維布帛において、結露防止機能を有する防水透湿性加工剤を、繊維構造物の少なくとも片面に塗布するかまたはラミネートする前後のうちの少なくとも一方で撥水剤処理したことを特徴とする結露防止機能を有する防水透湿性繊維布帛。

【請求項8】 撥水剤が、パーフロロアルキル基を有するフッ素系撥水剤、ポリシロキサンを主成分とするシリコーン系撥水剤、主鎖または側鎖にアルキル基を有する撥水剤、もしくはこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする請求項7記載の結露防止機能を有する防水透湿性繊維布帛。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は繊維製品の透湿性を低下させずに優れた撥水性、防水性を付与し、しかもドライタッチでソフトな風合を付与する結露防止機能を有する防水透湿性加工剤及びそれによって加工した繊維布帛に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 従来より合成繊維からなる布帛、天然繊維からなる布帛に、撥水性、防水性、防風性、保温性、難燃性、耐熱性等の性能の付与、並びに色彩、光沢、触感などの表面変化付与するために各種のコーティング加工が実施されている。そして、優れた防水性と透湿性と適度な通気性を有する繊維製品の要望は多く、数多く考えられている。例えば、布帛表面に多孔性ポリエチレンを接着剤等により接合したものが知られているが、これらは多量の接着剤を介在させる必要があるため、製品の風合は著しく粗硬となり、また適度の通気性を得ることは困難であった。

【0003】 また、特開昭62-53632号公報や特開平5-263369号公報には、繊維製品に二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子を含む樹脂液を塗布して防水透湿性樹脂皮膜を形成させ、多孔性粒子の孔部を樹脂皮膜中に残存させることにより、通気性及び透湿性を付与できると記載されている。しかしながら、これら公報に記載された二酸化ケイ素を使用した場合、細孔径や細孔容積が小さい場合、吸着した水分の放出速度が遅く結露し易く透湿量も少ない。一方、細孔径や細孔容積が大きい場合には、結露防止機能を有し透湿量も多いが、樹脂皮膜が脆くなり、また密着性が極端に弱くなるという問題が生ずるためにバランスのとれた防水透湿性繊維布帛を得ることは困難であった。

【0004】 さらに、防水透湿性繊維布帛を得る方法としては、水または水混和性溶剤で抽出可能な水溶性乃至水混和性を有する溶剤中にて合成したポリウレタン樹脂液を布帛に塗布し水または水混和性溶剤中に浸漬し、凝固・成膜させ多孔質皮膜を得る湿式凝固成膜法や、水より沸点が低く乾燥し易く、水に非混和性の溶剤を使用したポリウレタン樹脂液中に界面活性剤を混合し、その樹脂液中に水を乳化分散させ油中水滴型エマルジョン（W/O型エマルジョン）を塗布し、低温で乾燥し溶剤を先に揮散させた後、高温で乾燥して膜中に残存している水滴を揮散させて多孔質皮膜を得るW/O型乾式法、またポリウレタン自体をポリエチレングリコール等の親水性原料を使用して吸湿性のポリウレタンにして塗布・乾燥した吸放湿型乾式法等がある。

【0005】 しかしながら、上記湿式凝固成膜法は凝固槽や乾燥設備又水溶性乃至水混和性を有する溶剤の蒸留回収設置等の投資金額、設置面積等の問題、凝固槽の温度管理や水又水混和性溶剤中のポリウレタン溶解溶剤の濃度管理の問題、ポリウレタン溶解溶剤と水又は水混和性溶剤の完全置換に時間を要するために加工速度が遅いことから生産効率が悪いという問題等があった。また、結露し易いという問題もあった。また、上記W/O型乾式法は低沸点の溶剤を使用しないといけないことと、最終配合液の溶剤量が少なくなるために、乾燥が非常に速くなり、加工機の樹脂液槽の中で直ぐに皮膜を生じ、その膜が樹脂液中に巻き込まれて塗布ムラ等の加工欠点

でやすく、加工不良率が他の加工方法に比べて高いという致命的な問題があった。また、結露防止機能が低いという問題もあった。

【0006】また、上記吸放湿型乾式法に使用される吸放湿型のポリウレタンは、透湿性能をよくするために親水性を強くした場合には、結露防止機能を有するが吸湿すると皮膜が膨張したり、皮膜の強度が低下したり、耐水性が低下するという問題があり、逆に親水性を弱くした場合には結露防止機能や透湿性能が低下するという問題があり、また皮膜の厚みを数ミクロンまで薄くしないと透湿性が十分にでないという問題もあり、バランスのとれた防水透湿性繊維布帛を得ることは困難であった。

【0007】さらに、各種合成樹脂液中に天然物から得られる吸湿性のある有機質フィラーを配合してなる吸放湿型の防水透湿性布帛が考えられている。例えば、フィブロイン及びフィブロイン改質物、シルクパウダー、コラーゲン、キトサン、ゼラチン、カゼイン、ウールパウダー、ケラチン等の天然蛋白の微粒子や、セルロースパウダーやレーヨンパウダー等のセルロース系の微粒子であるが、これらはかなり多量に合成樹脂液中に配合しても吸放湿性能に限界があり前述の公知の防水透湿性布帛に比較して透湿性能が劣る。また、天然物からの抽出や再生処理が必要な上に微粒子にするために物理粉碎又は化学粉碎が必要で価格的に非常に高いフィラーとなっている。更に、天然物であるが故に、臭気、腐敗、耐水性、変色等の問題がある。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、塗布・乾燥するのみで容易に多量の水分を吸着することができ、雰囲気湿度により吸湿と放湿を繰り返す防水透湿性皮膜のみならず、配合比率によっては通気性を有する多孔質皮膜を得ることのできる防水透湿性加工剤及びそれによって加工された繊維布帛を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】請求項1記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、合成樹脂液(A)の樹脂固形分100重量部に対して、溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末を単独または混合して10～300重量部を配合してなることを特徴とする。また、請求項2記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、上記請求項1記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤において、溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末が、尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂及びこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする。

【0010】また、請求項3記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、上記請求項1又は2記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤において、溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末が、平均粒子径が0.1～50ミクロンであり、かつ吸油量が100～2

000ml/100gであるものであることを特徴とする。また、請求項4記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、上記請求項1、2又は3記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤において、溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)が、一部アルコール変性されたものであることを特徴とする。また、請求項5記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤は、上記請求項1記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤において、合成樹脂液(A)が、ポリウレタン、アクリル系共重合体、シリコーンを主成分とする高分子物質、塩化ビニルを主成分とする高分子物質、クロルスルホン化ポリエチレンの単体または共重合体もしくはこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする。

【0011】また、請求項6記載の繊維布帛は上記請求項1、2、3、4又は5に記載の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤を、繊維構造物の少なくとも片面に塗布するか又はラミネートしてなることを特徴とする。また、請求項7記載の結露防止機能を有する防水透湿性繊維布帛は、上記請求項6記載の繊維布帛において、結露防止機能を有する防水透湿性加工剤を、繊維構造物の少なくとも片面に塗布するかまたはラミネートする前後のうちの少なくとも一方で撥水剤処理したことを特徴とする。また、請求項8記載の結露防止機能を有する防水透湿性繊維布帛は、上記請求項7記載の結露防止機能を有する防水透湿性繊維布帛において、撥水剤が、パーフロロアルキル基を有するフッ素系撥水剤、ポリシロキサンを主成分とするシリコーン系撥水剤、主鎖または側鎖にアルキル基を有する撥水剤、もしくはこれらの混合物のうちから選ばれるものであることを特徴とする。

【0012】以下、本発明を詳しく説明する。本発明の繊維布帛は、繊維製品に溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)を主成分とする微粒子を含む合成樹脂液(A)を塗布して透湿性樹脂皮膜を形成してなるもの、さらには上記繊維製品を樹脂皮膜形成前後の少なくとも一方で撥水剤処理してなるものであることを特徴とする。本発明において、溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子の合成樹脂液(A)への混入方法は、溶媒に溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子を予め分散後、合成樹脂を溶解して混合樹脂液を調整してもよいし、合成樹脂液(A)へ直接分散混合してもよいが、いずれの方法においても分散性が良好な混合樹脂液ができ、製品に非常に安定して優れた通気性及び透湿性を付与できる。

【0013】本発明に使用される合成樹脂液(A)としては、特に限定されるものではなく、ポリウレタン、アクリル系共重合体、シリコーンを主成分とする高分子物質、塩化ビニルを主成分とする高分子物質、クロルスルホン化ポリエチレンの単体または共重合体もしくはこれらの混合物等、通常コーティング加工またはラミネート加工に使用されているエラストマーであれば使用可能であるが、一般的にはポリウレタン、アクリル系共重合

5

体、シリコンを主成分とする高分子物質が好適に使用される。

【0014】上記ポリウレタンとしては、例えば、有機ジイソシアネートとポリアルキレンエーテルグリコール、または末端にヒドロキシ基を有するポリエステルを反応させてプレポリマーを作り、ジアミン、ジオール、ポリオール等の鎖延長剤を用いて適宜の公知方法によりポリウレタンエラストマーとしたものである。これらのポリウレタンを構成する成分である有機ジイソシアネートとしては、芳香族、脂肪族、および脂環式炭化水素のジイソシアネートまたはそれらの混合物、具体的には例えばトルイレン-2, 4-ジイソシアネート、トルイレン-2, 6-ジイソシアネート、ジフェニールメタン-4, 4'-ジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、キシレンジイソシアネート等が挙げられる。

【0015】また、上記ポリアルキレンエーテルグリコールとしては、例えば、ポリエチレンエーテルグリコール、ポリプロピレンエーテルグリコール、ポリテトラメチレンエーテルグリコール、ポリヘキサメチレンエーテルグリコール並びにこれらの混合物及び共重合体等が挙げられる。上記ポリエステルとしてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール等の脂肪族ポリアルキレングリコール、シクロヘキサンジオール等の脂環式グリコール、もしくはキシレンジオール等の芳香族グリコールとコハク酸、アジピン酸、セバチン酸、テレフタル酸等の有機酸とのポリ縮合物が、鎖延長剤としてはエチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブチレングリコール、テトラメチレングリコール、ヘキサメチレングリコール、ヒドラジン、エチレンジアミン、メチレンジーオ-アニリン等が挙げられる。また、必要ならば重合反応触媒として、トリエチルアミン、トリエチレンジアミン、N-メチルモルフォリン、N-エチルモルフォリン、ジブチルチンジラウレート、コバルトナフテネート等を用いる。このようにして得たポリウレタンは通常溶液の形で本発明に適用する。

【0016】ポリウレタンを溶解する溶剤としては、湿式凝固させる場合は、水または水混和性溶剤で抽出可能な水溶性乃至水混和性を有する溶剤が適当で、例えば、N, N-ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、テトラヒドロフラン、テトラメチル尿素、N, N-ジメチルアセトアミド、ジオキサン、ブチルカルビノール等を単独であるいは混合して使用する。これらの溶剤には、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類や水をポリウレタンを凝固させない範囲、例えば20%以下で使用してもさしつかえない。また、塗布後直接熱乾燥して皮膜を形成する場合は、上記溶剤以外にもトルエ

6

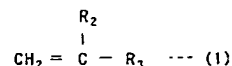
ン、キシレン等の芳香族溶剤や酢酸エチルエステル、酢酸ブチルエステル等のエステル類、イソプロピルアルコール等のアルコール類もポリウレタンを凝固させない範囲で単独であるいは混合して使用してもさしつかえない。

【0017】本発明に使用されるアクリル系共重合体としては、一般に使用されているものがいずれも適用可能であるが、例えば、水酸基又はカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体と架橋剤をケトン類、キシレン、トルエン、エステル類、ハロゲン化炭化水素等の有機溶剤に溶解した溶液が主に使用される。

【0018】水酸基又はカルボキシル基含有エチレン性不飽和単量体重合物はその一例を挙げるならば、下記一般式(1)

【0019】

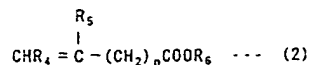
【化1】



【0020】(式中、R<sub>2</sub>は水素又は炭素数1~2のアルキル基、R<sub>3</sub>はアルキル基、アリール基、ハロゲン置換アルキル基、ハロゲン置換アリール基、ニトリル基、又は炭素数2~24のアルコキシカルボニル基を表す。)で示される水酸基及びカルボキシル基の何れも持たないエチレン性不飽和単量体と、下記一般式(2)

【0021】

【化2】



【0022】(式中、R<sub>5</sub>は水素、アルキル基又はカルボキシアリル基、R<sub>4</sub>は水素又はカルボキシル基、R<sub>6</sub>は水素又はヒドロキシアリル基を表わし、nは0又は正の整数を表わす。)で示される水酸基又はカルボキシル基を有するエチレン性不飽和単量体とを公知の適宜の方法により重合すれば極めて容易に得られる。ここに一般式(1)にて示される単量体の具体例を示すならば、アクリロニトリル、アルキルアクリレート、アルキルメタクリレート、スチレン等が、また一般式(2)にて示される単量体としては、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、フマル酸、マイレン酸等のエチレン性不飽和酸、ヒドロキシアリルアクリレート、ヒドロキシアリルメタクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシアリルメタクリレート等が挙げられ、これら一般式

(1)又は(2)にて示される単量体は重合に際して、その各々を2種以上を用い3元あるいはそれ以上の多元重合物としてもよいことは言うまでもない。

【0023】上記シリコンを主成分とする高分子物質としては、末端に水素、アルキル基、水酸基を持つシリコンプレポリマーの脱水素反応、脱アルコール反応、

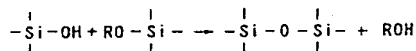
7

付加反応生成物が一般に使用されるが、これらは一般に下記反応式で生成される高分子物質であり、工業的に生産されているものである。

(a) 脱水素反応型

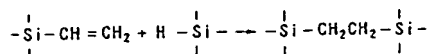
[0024]

[化3]



[0027] (c) 付加反応型

[0028]



[0029] シリコーンプレポリマーは、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族溶剤、又はトリクロルエチレン、1, 1, 1-トリクロルエタン、テトラクロルエチレン等のハロゲン化炭化水素の単体あるいはそれらの混合溶剤で固形分濃度5~100%、粘度2,000~100,000cps.に調整し、Pt、Zn、Sn、Pb等の金属を含む触媒を併用して、繊維構造物上に樹脂皮膜を形成せしめる。その他本発明に使用される樹脂は特に限定されるものではない。

[0030] 本発明において前記のような合成樹脂液

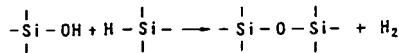
(A)に混合される溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末とは、各種のアミノ化合物とホルムアルデヒドとの縮合反応によって得られる樹脂であって、尿素とホルムアルデヒドの縮合物である尿素ホルマリン樹脂やメラミンとホルムアルデヒドの縮合物であるメラミンホルマリン樹脂やベンゾグアナミンとホルムアルデヒドの縮合物であるベンゾグアナミンホルマリン樹脂等の微粒子粉末であり、好ましくは尿素ホルマリン樹脂、メラミンホルマリン樹脂、およびこれらの混合物のうちから選ばれる微粒子粉末である。

[0031] これらの微粒子粉末は、熱又は触媒等により硬化を終了した樹脂で、水、アルコール類、ケトン類、エステル類、芳香族類、その他の溶媒類に溶解しない樹脂粉末である。また、溶媒不溶性のアミノ樹脂

(B)の微粒子粉末は、硬化前のアミノ樹脂を微粒子粉末化後硬化させたものでも、硬化後物理的な粉碎をして微粒子粉末化したものでも、他の方法で微粒子粉末化したものでもよく、微粒子粉末化の方法に限定されるものではない。

[0032] このような溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末は、通常平均粒子径が0.1~50ミクロン、好ましくは0.5~30ミクロンであり、かつ吸油量が100~2000ml/100g、好ましくは150~500ml/100gを有するものが用いられる。また、それらの溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の一部がアルコール変性されているものが好ましい。

8



[0025] (b) 脱アルコール反応型

[0026]

[化4]

[化5]

[0033] 本発明ではかかる溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末を上記合成樹脂液(A)に配合するのであるが、配合は溶媒に溶媒不溶性のアミノ樹脂

(B)の微粒子粉末を予め分散後、合成樹脂を溶解して混合樹脂液を調整してもよいし、合成樹脂液(A)へ直接分散混合してもよく、この際樹脂溶液粘度は、50~200,000cps.、好ましくは100~100,000cps.に調整するのがよく、また溶媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末の配合量は、合成樹脂液(A)の樹脂固形分100重量部に対して5~300重量部、好ましくは10~200重量部がよい。配合量が5重量部より少ないと透湿性が極端に少なくなり配合の意味がなくなり、逆に300重量部より多いと、樹脂皮膜の物理的性質が劣るからである。

[0034] 媒不溶性のアミノ樹脂(B)の微粒子粉末が添加された合成樹脂液(A)の繊維製品への塗布方法は、マングルキッシングロール、フローティングナイフコーター、ロールナイフコーター、グラビアコーター、ロータリースクリーン、リバースロールコーター等を利用する一般的コーティング法により達成でき、塗布後乾燥して防水透湿性樹脂皮膜を得ることができる。

[0035] 繊維製品は、樹脂皮膜形成前に予め撥水剤処理されているか、又は樹脂皮膜形成後に撥水剤処理されることが必要であるが、本発明に使用される撥水剤には、パーフロアルキル基を有するフッ素系撥水剤、ポリシロキサンを主成分とするシリコーン系撥水剤、主鎖または側鎖にアルキル基を有する撥水剤、もしくはこれらの混合物が含まれる。しかし、これらの撥水剤に限定されるものではない。

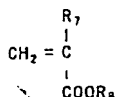
[0036] 例えば、パーフロアルキル基を有するフッ素系撥水剤としては、アルキル基の炭素数4~21のパーフロアルキルアクリレート、パーフロアルキルメタクリレート、パーフロアルキルエチルアクリレート、パーフロモノカルボン酸クロム錯塩、パーフロアルキルアクリルアミド、パーフロアルキルビニールエーテルの単量体又はこれらのアクリル酸エステル、メ

タクリル酸エステル、スチレン、ブタジエン、アクリルアミド、酢酸ビニル、ヒドロキシアルキルアクリレート、グリシジルメタクリレート、アクリロニトリル等のエチレン性不飽和単量体との共重合体等パーフロアルキル基を有する化合物が挙げられる。

【0037】またかかる撥水剤は、他の成分と併せて用いることもでき、該成分として好ましく用いられるものは、例えば下記一般式

【0038】

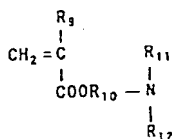
【化6】



【0039】（式中、 $R_7$ は水素又は炭素数1～3のアルキル基、 $R_8$ は炭素数1～20のアルキル基を表わす。）で示されるエチレン性不飽和酸エステルと、下記一般式

【0040】

【化7】



【0041】（式中、 $R_9$ は水素又は炭素数1～3のアルキル基、 $R_{10}$ は炭素数1～5のアルキレン基、 $R_{11}$ 及び $R_{12}$ は炭素数1～5のアルキル基を表わす。）で示される化合物とを共重合して得られる側鎖に一部をカチオン化し得る活性基を有するエチレン性不飽和酸エステル重合体の有機酸塩等が挙げられる。

【0042】これら側鎖に一部をカチオン化し得る活性基を有する重合体と前記撥水剤とを混合した撥水处理剤は、撥水剤を単独で使した場合に比し、その撥水性、防水性は一層増大する。これらの撥水剤又は撥水处理剤は、浸漬、噴霧、塗布等適宜の方法で該繊維製品に対して通常固形分換算で、0.1～10重量%、好ましくは0.2～5重量%施与する。

【0043】次に、撥水剤を施与した繊維製品は、ノンタッチドライヤー、ホットフルー乾燥機、ピンテンター

等適宜の手段により乾燥した後、通常120～190℃で、好ましくは140～180℃で10秒～10分間、好ましくは30秒～2分間乾熱処理を施す。本発明による場合、先行技術よりも容易に宜安価に結露防止機能を有する防水性、透湿性に優れた製品が安定して得ることが可能となる。

【0044】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。なお、実施例中「部」とは「重量部」を表し、通気度、透湿度及び耐水性はJIS L-1079-6-29法（フラジール型通気度測定機）、JIS K-6328-5-3-12法、JIS L-1092（A法）により測定した。

【0045】実施例【1】

ブチルアクリレート／エチルアクリレート／アクリロニトリル／2-ヒドロキシメタクリレート（重量比70：18：10：2）からなる共重合体をトルエンに溶解し、固形分20%、粘度40,000cps.（B型回転粘度計 ローターNo. 4, 6rpm. にて測定）の溶液を準備し、該溶液を100部に対しアミノ樹脂系架橋剤（2, 4, 6-トリブトキシメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン：n-ブタノール：キシレン＝50：30：20重量比）を1部、架橋触媒（アルキルベンゼンスルホン酸：イソプロピルアルコール＝40：60重量比）を0.5部、トルエン15部を混合して樹脂液を調整した。次いで、平均粒子径約4ミクロン、吸油量約300ml/100gの溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末（ドイツ マーティンスベルグ社製 PERGOPAK-M4）を上記樹脂液に下記表1に示す割合で混合して処理液を調整した。

【0046】予めフッ素系撥水剤（旭ガラス株式会社製のアサヒガードAG-317）5%水溶液を絞り率30%でパディング処理し、120℃で2分間乾燥したナイロン100%平織物（経糸70<sup>d</sup>/36<sup>f</sup>、緯糸70<sup>d</sup>/36<sup>f</sup>、密度 経116本/インチ、緯94本/インチ、目付70g/m<sup>2</sup>）に、前記処理液をフローティングナイフコーターを用いて塗布し、120℃で乾燥後、ピンテンターで160℃で1分間乾熱処理した。製品の物性試験の結果を下記表3に示す。

【0047】

【表1】

表1

| 処理液 | 樹脂液量(部) | 尿素ホルマリン樹脂量(部) | 白濁固形分/フィラー |
|-----|---------|---------------|------------|
| 1-1 | 100     | 5             | 77.7/22.3  |
| 1-2 | 100     | 10            | 63.5/36.5  |
| 1-3 | 100     | 15            | 53.7/46.3  |
| 1-4 | 100     | 20            | 46.5/53.5  |

【0048】上記表1中、樹脂固形分／フィラーは、樹脂固形分／尿素ホルマリン樹脂 重量比を表す。

【0049】比較例【1】

実施例【1】にて調整した樹脂液に溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末を混合しないで実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表3に示す。

【0050】比較例【2】

実施例【1】にて調整した樹脂液に平均粒子径6ミクロ

表2

| 処理液 | 樹脂液量(部) | コラーゲン粉末量(部) | 樹脂固形分／フィラー |
|-----|---------|-------------|------------|
| 2-1 | 100     | 5           | 77.7/22.3  |
| 2-2 | 100     | 10          | 63.5/36.5  |
| 2-3 | 100     | 15          | 53.7/46.3  |
| 2-4 | 100     | 20          | 46.5/53.5  |

【0052】上記表2中、樹脂固形分／フィラーは、樹脂固形分／コラーゲン粉末 重量比を表す。

表3

| No. | 処理液       | 塗布量  | 耐水圧(mm) | 透湿度   | 通気度  | 密着強度 |
|-----|-----------|------|---------|-------|------|------|
| 1   | 実施例【1】1-1 | 4.36 | 820     | 3500  | 0.09 | 良好   |
| 2   | 実施例【1】1-2 | 5.15 | 810     | 6200  | 0.18 | 良好   |
| 3   | 実施例【1】1-3 | 5.89 | 840     | 9700  | 0.43 | 良好   |
| 4   | 実施例【1】1-4 | 6.53 | 820     | 11000 | 0.46 | 良好   |
| 5   | 比較例【1】    | 3.82 | 810     | 1300  | 0.05 | 良好   |
| 6   | 比較例【2】2-1 | 4.41 | 830     | 2100  | 0.05 | 良好   |
| 7   | 比較例【2】2-2 | 5.23 | 820     | 2400  | 0.06 | 良好   |
| 8   | 比較例【2】2-3 | 5.91 | 840     | 2500  | 0.05 | 良好   |
| 9   | 比較例【2】2-4 | 6.58 | 840     | 3300  | 0.06 | 良好   |

【0054】上記表3中、塗布量の単位は $g/m^2$ （固形分）、透湿度の単位は $g/m^2/24hrs$ （40℃）、通気度の単位は $cc/cm^2/sec.$ であり、密着強度は手もみで樹脂皮膚の剥離の程度を判定したものである。

【0055】実施例【2】

ブチルアクリレート／エチルアクリレート／アクリロニトリル／2-ヒドロキシメタクリレート（重量比30：58：10：2）からなる共重合体を混合溶剤（トルエン：メチルエチルケトン＝70：30 重量比）に溶解し、固形分30%、粘度40,000cps.（B型回転粘度計 ローターNo. 4、6rpm. にて測定）の溶液を準備し、該溶液を100部に対しアミノ樹脂系架橋剤（2, 4, 6-トリブトキシメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン：n-ブタノール：キシレン＝50：30：20 重量比）を2部、架橋触媒（アルキルベンゼンスルホン酸：イソプロピルアルコール＝40：

ン、吸油量110ml/100gのコラーゲン微粒子粉末（昭和電工株式会社製 トリアセット CX-285-1）を下記表2に示す割合で混合して処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表3に示す。

【0051】

【表2】

【0053】

【表3】

60重量比）を1部、トルエン15部を混合して樹脂液（1）を調整した。

【0056】別途、平均粒子径約2ミクロン、吸油量約150ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末（スイス トランスモンタン社製 トランスマット"ST"）180部を混合溶剤（トルエン：エチルケトン＝70：30 重量比）640部に分散させた分散液に、上記の共重合体180部を溶解し、固形分36%、粘度40,000cps.（B型回転粘度計 ローターNo. 4、6rpm. にて測定）の溶液を準備し、該溶液100部に対してアミノ樹脂系架橋剤（2, 4, 6-トリブトキシメチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン：n-ブタノール：キシレン＝50：30：20 重量比）を1.2部、架橋触媒（アルキルベンゼンスルホン酸：イソプロピルアルコール＝40：60 重量比）を0.6部、トルエン15部を混合して樹脂液（2）を調整した。次いで、樹脂液（1）と樹脂液



(2)を下記表4のような割合に混合し処理液を調整した。その他は実施例〔1〕と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表6に示す。

【0057】

【表4】

表4

| 処理液 | 樹脂液(1)量(部) | 樹脂液(2)量(部) | 樹脂固形分/フィラー |
|-----|------------|------------|------------|
| 4-1 | 75         | 25         | 85.7/14.3  |
| 4-2 | 50         | 50         | 72.7/27.3  |
| 4-3 | 25         | 75         | 60.9/39.1  |
| 4-4 | 0          | 100        | 50.0/50.0  |

【0058】上記表4中、樹脂固形分/フィラーは、樹脂固形分/メラミンホルマリン樹脂重量比を表す。

【0059】比較例〔3〕

実施例〔2〕にて調整した樹脂液(1)のみで実施例〔1〕と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表6に示す。

【0060】比較例〔4〕

実施例〔2〕中の樹脂液(2)の調整方法と同様に、メラミンホルマリン樹脂粉末を平均粒子径約3.5ミクロ

ン、細孔容積0.44ml/g、平均細孔径25オングストローム、吸油量95ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子に置き換えて樹脂液(3)を得た。次いで、樹脂液(1)と樹脂液(2)を下記表5のような割合に混合し処理液を調整した。その他は実施例〔1〕と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表6に示す。

【0061】

【表5】

表5

| 処理液 | 樹脂液(1)量(部) | 樹脂液(2)量(部) | 樹脂固形分/フィラー |
|-----|------------|------------|------------|
| 5-1 | 75         | 25         | 85.7/14.3  |
| 5-2 | 50         | 50         | 72.7/27.3  |
| 5-3 | 25         | 75         | 60.9/39.1  |
| 5-4 | 0          | 100        | 50.0/50.0  |

【0062】上記表5中、樹脂固形分/フィラーは、樹脂固形分/二酸化ケイ素 重量比を表す。

【0063】

【表6】

表6

| No. | 処理液       | 塗布量  | 耐水圧(Ma) | 透湿度   | 通気度  | 密着強度 |
|-----|-----------|------|---------|-------|------|------|
| 10  | 実施例〔2〕4-1 | 6.02 | 1250    | 3500  | 0.06 | 良好   |
| 11  | 実施例〔2〕4-2 | 6.28 | 1200    | 6200  | 0.09 | 良好   |
| 12  | 実施例〔2〕4-3 | 6.51 | 1300    | 9700  | 0.28 | 良好   |
| 13  | 実施例〔2〕4-4 | 8.84 | 1300    | 10400 | 0.32 | 良好   |
| 14  | 比較例〔3〕    | 5.88 | 1160    | 1100  | 0.04 | 良好   |
| 15  | 比較例〔4〕5-1 | 6.09 | 1100    | 1900  | 0.05 | 良好   |
| 16  | 比較例〔4〕5-2 | 6.33 | 1260    | 2200  | 0.06 | 良好   |
| 17  | 比較例〔4〕5-3 | 6.54 | 1300    | 3700  | 0.05 | 良好   |
| 18  | 比較例〔4〕5-4 | 6.87 | 1350    | 5000  | 0.06 | 良好   |

【0064】上記表6中、塗布量の単位はg/m<sup>2</sup>(固形分)、透湿度の単位はg/m<sup>2</sup>/24hrs(40℃)、通気度の単位はcc/cm<sup>2</sup>/sec.であり、密着強度は手もみで樹脂皮膜の剥離の程度を判定したものである。

【0065】実施例〔3〕

ジメチルホルムアミド200部に、1,4-ブタンジオールとアジピン酸からなる平均分子量2000のポリブチレンアジペート200部、ジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート87.5部及びイルガノックス

1010 1. 5部を添加し、窒素ガス気流中で60℃1時間反応後40℃に冷却し、エチレングリコール15. 5部とジメチルホルムアミド100部を混合した混合液を1時間で均等滴下した。滴下中反応温度は徐々に上昇し、滴下終了時60℃となった。滴下終了後反応温度を80℃まであげ、5時間継続した後、n-ブタノール0. 5部をジメチルホルムアミド100部で希釈して加え反応を停止した。反応途中は溶液粘度が上昇した時点でジメチルホルムアミドを100部づつ4回添加した。反応生成物は固形分30%、粘度80, 000cps。(BH型回転粘度計、ローターNo. 6、10rpm. 25℃)であった。

【0066】前記で得られたポリウレタン樹脂液100部をメチルエチルケトン50部で希釈して樹脂液(4)を調整した。この樹脂液(4)100部に平均粒子径約4ミクロン、吸油量約300ml/100gの溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末(ドイツ マーティンスベルグ社製 PERGOPAK-M4)20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0067】実施例[4]

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約2ミクロン、吸油量150ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(スイス トランスモンタン社製 トランスマット"ST")20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0068】比較例[5]

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約1. 2ミクロン、吸油量80ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(日本触媒株式会社製 エポスター S12)20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0069】比較例[6]

表7

| No. | 処理液     | 塗布量    | 耐水圧(mm) | 透湿度  | 通気度   | 密着強度 |
|-----|---------|--------|---------|------|-------|------|
| 19  | 実施例[3]  | 10. 43 | >2000   | 7600 | 0. 44 | 良好   |
| 20  | 実施例[4]  | 10. 85 | >2000   | 5900 | 0. 23 | 良好   |
| 21  | 比較例[5]  | 10. 61 | >2000   | 1750 | 0. 05 | 良好   |
| 22  | 比較例[6]  | 10. 49 | >2000   | 2300 | 0. 05 | 良好   |
| 23  | 比較例[7]  | 10. 52 | >2000   | 2100 | 0. 14 | 良好   |
| 24  | 比較例[8]  | 10. 83 | >2000   | 7200 | 0. 41 | 悪い   |
| 25  | 比較例[9]  | 10. 57 | >2000   | 8400 | 0. 59 | 悪い   |
| 26  | 比較例[10] | 9. 88  | >2000   | 1100 | 0. 04 | 良好   |

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約6ミクロン、吸油量110ml/100gのコラーゲン粉末20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0070】比較例[7]

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約3. 5ミクロン、細孔容積0. 44ml/g、平均細孔径25オングストローム、吸油量約95ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0071】比較例[8]

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約3ミクロン、細孔容積0. 80ml/g、平均細孔径70オングストローム、吸油量約160ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0072】比較例[9]

実施例[3]で得た樹脂液(4)100部に平均粒子径約2. 5ミクロン、細孔容積1. 25ml/g、平均細孔径170オングストローム、吸油量約220ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0073】比較例[10]

実施例[3]で得た樹脂液(4)をそのまま処理液として使用した。その他は実施例[1]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表7に示す。

#### 【0074】

#### 【表7】

【0075】上記表7中、塗布量の単位はg/m<sup>2</sup>(固形分)、透湿度の単位はg/m<sup>2</sup>/24hrs(40

℃)、通気度の単位はcc/cm<sup>2</sup>/sec. であり、密着強度は手もみで樹脂皮膜の剥離の程度を判定したも

のである。

#### 【0076】実施例【5】

付加反応型シリコーンエラストマーコーティング剤である東芝シリコーン社製TLM1405(A)50部、TLM1405(A)50部、YC-93622部及びトルエン50部を混合し樹脂液(5)を調整した。この樹脂液(5)100部に平均粒子径約4ミクロン、吸油量約300ml/100gの溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末(ドイツ マーティンスベルグ社製 PERGOPAK-M4)25部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0077】実施例【6】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約2ミクロン、吸油量約150ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(スイストランスモンタン社製 トランスマツ"ST")20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0078】比較例【11】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約1.2ミクロン、吸油量約80ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(日本触媒株式会社製 エポスター S12)20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0079】比較例【12】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約6ミクロン、吸油量約110ml/100gのコラーゲン粉末20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の

結果を下記表8に示す。

#### 【0080】比較例【13】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約3.5ミクロン、細孔容積0.44ml/g、平均細孔径25オングストローム、吸油量約95ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0081】比較例【14】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約3ミクロン、細孔容積0.80ml/g、平均細孔径70オングストローム、吸油量約160ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0082】比較例【15】

実施例【5】で得た樹脂液(5)100部に平均粒子径約2.5ミクロン、細孔容積1.25ml/g、平均細孔径170オングストローム、吸油量約220ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子20部を分散混合し処理液を調整した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0083】比較例【16】

実施例【5】で得た樹脂液(5)をそのまま処理液として使用した。その他は実施例【1】と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表8に示す。

#### 【0084】

#### 【表8】

| No. | 処理液     | 塗布量   | 耐水圧(MPa) | 透湿度  | 通気度  | 密着強度 |
|-----|---------|-------|----------|------|------|------|
| 27  | 実施例【5】  | 11.43 | >2000    | 6100 | 0.26 | 良好   |
| 28  | 実施例【6】  | 11.51 | >2000    | 4800 | 0.19 | 良好   |
| 29  | 比較例【11】 | 11.56 | >2000    | 1700 | 0.05 | 良好   |
| 30  | 比較例【12】 | 11.72 | >2000    | 1800 | 0.06 | 良好   |
| 31  | 比較例【13】 | 11.50 | >2000    | 2800 | 0.05 | 良好   |
| 32  | 比較例【14】 | 11.88 | >2000    | 6200 | 0.27 | 悪い   |
| 33  | 比較例【15】 | 11.84 | >2000    | 8700 | 0.38 | 悪い   |
| 34  | 比較例【16】 | 11.65 | >2000    | 1300 | 0.04 | 良好   |

【0085】上記表8中、塗布量の単位はg/m<sup>2</sup>(固形分)、透湿度の単位はg/m<sup>2</sup>/24hrs(40℃)、通気度の単位はcc/cm<sup>2</sup>/sec.であり、密着強度は手もみで樹脂皮膜の剥離の程度を判定したものである。

#### 【0086】実施例【7】

ジメチルホルムアミド177部に、1,4-ブタンジオールとアジピン酸からなる平均分子量2000のポリブチレンアジペート160部、ジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート100部及びイルガノックス1010 1.5部を添加し、窒素ガス気流中で60℃1時間反応後40℃に冷却し、1,4-ブタンジオール2

8. 8部とジメチルホルムアミド100部を混合した混合液を1時間で均等滴下した。滴下中反応温度は徐々に上昇し滴下終了時60℃となった。滴下終了後反応温度を80℃まであげ5時間継続した後、n-ブタノール0.5部をジメチルホルムアミド100部で希釈して加え反応を停止した。反応途中は溶液粘度が上昇した時点でジメチルホルムアミドを100部づつ4回添加した。反応生成物は固形分30%、粘度60,000Ccp s. (BH型回転粘度計ローターNo. 6、10rpm、25℃)であった。前記で得られたポリウレタン樹脂液100部をメチルエチルケトン100部で希釈して樹脂液(A)を調整した。この樹脂液(A)100部に平均粒子径約4ミクロン、吸油量約300ml/100gの溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末(ドイツマーティンスベルグ社製 PERGOPAK-M4)20部を分散混合し処理液(7-1)を調整した。

【0087】別途、ジメチルホルムアミド200部に、エチレングリコールとジエチレングリコールとアジピン酸からなる平均分子量2000のポリエチレンジエチレンアジペート400部、ジフェニールメタン-4,4'-ジイソシアネート90部及びイルガノックス1010

2.5部を添加し、窒素ガス気流中で60℃1時間反応後40℃に冷却し、エチレングリコール10.0部とジメチルホルムアミド50部を混合した混合液を1時間で均等滴下した。滴下中反応温度は徐々に上昇し滴下終了時50℃となった。滴下終了後反応温度を80℃まであげ、反応液の粘度が上昇しなくなるまで攪拌を10時間継続した。反応途中でトルエン125部づつ2回添加した。反応生成物は固形分50%、粘度120,000Ccp s. (BH型回転粘度計ローターNo. 6、10rpm、25℃)であった。

【0088】前記で得られたポリウレタン樹脂液100部にコロネートL(日本ポリウレタン工業株式会社製イソシアネート系架橋剤)6部、メチルエチルケトン20部を混合して樹脂液(B)を調整した。この樹脂液

(B)100部に平均粒子径約4ミクロン、吸油量約300ml/100gの溶媒不溶性の尿素ホルマリン樹脂粉末(ドイツマーティンスベルグ社製 PERGOPAK-M4)25部を分散混合し処理液(7-2)を調整した。前記処理液(7-1)をポリエチレンラミネート離型紙の上にバーコーターで100ミクロンの厚みで塗布し、100℃で5分間乾燥後、処理液(7-2)をその膜面に更にナイフコーターで30ミクロンの厚みで塗布し、実施例[1]で使用した織物を貼り付け100℃で10分間乾燥し、更に40℃で24時間熟成した。その後離型紙より剥離し製品を得た。製品の試験結果を下記表9に示す。

【0089】実施例[8]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約2ミクロン、吸油量約150ml/100gの溶媒不

溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(スイストランスマン社製 トランスマット"ST")10部を分散混合し処理液(8-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約2ミクロン、吸油量約150ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(スイストランスマン社製 トランスマット"ST")25部を分散混合し処理液(8-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0090】比較例[17]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約1.2ミクロン、吸油量約80ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(日本触媒株式会社製 エポスター S12)10部を分散混合し処理液(17-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約1.2ミクロン、吸油量約80ml/100gの溶媒不溶性のメラミンホルマリン樹脂粉末(日本触媒株式会社製 エポスター S12)25部を分散混合し処理液(17-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0091】比較例[18]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約6ミクロン、吸油量約110ml/100gのコラーゲン粉末10部を分散混合し処理液(18-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約6ミクロン、吸油量約110ml/100gのコラーゲン粉末25部を分散混合し処理液(18-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0092】比較例[19]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約3.5ミクロン、細孔容積0.44ml/g、平均細孔径25オングストローム、吸油量約95ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子10部を分散混合し処理液(19-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約3.5ミクロン、細孔容積0.44ml/g、平均細孔径25オングストローム、吸油量約95ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子25部を分散混合し処理液(19-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0093】比較例[20]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約3ミクロン、細孔容積0.80ml/g、平均細孔径70オングストローム、吸油量約160ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子10部を分散混合し処理液(20-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約3ミクロン、

21

細孔容積0.80ml/g、平均細孔径70オングストローム、吸油量約160ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子25部を分散混合し処理液(20-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0094】比較例[21]

実施例[7]で得た樹脂液(A)100部に平均粒子径約2.5ミクロン、細孔容積1.25ml/g、平均細孔径170オングストローム、吸油量約220ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子10部を分散混合し処理液(21-1)を調整した。実施例[7]で得た樹脂液(B)100部に平均粒子径約2.

22

5ミクロン、細孔容積1.25ml/g、平均細孔径170オングストローム、吸油量約220ml/100gの二酸化ケイ素を主成分とする多孔性粒子25部を分散混合し処理液(21-2)を調整した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0095】比較例[22]

実施例[7]で得た樹脂液(A)と樹脂液(B)をそのまま処理液として使用した。その他は実施例[7]と同様の処理をした。製品の物性試験の結果を下記表9に示す。

【0096】

【表9】

| No. | 処理液     | 塗布量   | 耐水圧(MPa) | 透湿度  | 通気度  | 密着強度 |
|-----|---------|-------|----------|------|------|------|
| 35  | 実施例[7]  | 30~32 | >2000    | 5600 | 0.11 | 良好   |
| 36  | 実施例[8]  |       | >2000    | 3900 | 0.08 | 良好   |
| 37  | 比較例[17] |       | >2000    | 900  | 0.00 | 良好   |
| 38  | 比較例[18] |       | >2000    | 500  | 0.00 | 良好   |
| 39  | 比較例[19] |       | >2000    | 800  | 0.03 | 良好   |
| 40  | 比較例[20] |       | >2000    | 4800 | 0.13 | 悪い   |
| 41  | 比較例[21] |       | >2000    | 6300 | 0.17 | 悪い   |
| 42  | 比較例[22] |       | >2000    | 200  | 0.00 | 良好   |

【0097】上記表9中、塗布量の単位はg/m<sup>2</sup>(固形分)、透湿度の単位はg/m<sup>2</sup>/24hrs(40℃)、通気度の単位はcc/cm<sup>2</sup>/sec.であり、密着強度は手もみで樹脂皮膜の剥離の程度を判定したものである。

【0098】実施例[9]

上記実施例[1]~[8]、比較例[1]~[22]で処理した加工布帛について、結露防止性能を測定した。測定方法は周囲を発泡スチロールで断熱した直径10cm、深さ10cmの薄いステンレス容器を40±0.1℃の恒温器に入れステンレス容器を40℃とする。その中に恒温水槽にて40±0.1℃に調整した温水300ccを入れ、直ちに実施例又は比較例で処理した加工布帛を塗布面がステンレス容器内の温水から発生する水蒸

気に接触するようにかぶせ、周囲から水蒸気が漏れないように直径10cmの穴をあけた厚み3mmのステンレス板を穴の部分にステンレス容器の上部口辺部とズレないように加工布帛の上にのせ加工布帛を固定し、直ちに10℃、湿度60%に保たれる恒温恒湿室に移す。恒温恒湿室に30分間保持した後、加工布帛を結露している水滴を落とさないようにステンレス容器から気をつけて外し、付着している水滴をNo.2の濾紙に吸い取らせ、水滴の重量を測定する。これを単位面積(m<sup>2</sup>)、単位時間(1hr.)に換算して結露量とした。試験の結果を下記表10に示す。

【0099】

【表10】

表10

| No. | 処理液       | 結露量   | No. | 処理液     | 結露量    |
|-----|-----------|-------|-----|---------|--------|
| 1   | 実施例[1]1-1 | 15～30 | 22  | 比較例[6]  | 20～40  |
| 2   | 実施例[1]1-2 | 5～20  | 23  | 比較例[7]  | 40～70  |
| 3   | 実施例[1]1-3 | 5～10  | 24  | 比較例[8]  | 15～30  |
| 4   | 実施例[1]1-4 | 2～5   | 25  | 比較例[9]  | 10～20  |
| 5   | 比較例[1]    | 30～60 | 26  | 比較例[10] | 70～100 |
| 6   | 比較例[2]2-1 | 20～40 | 27  | 実施例[5]  | 15～30  |
| 7   | 比較例[2]2-2 | 10～20 | 28  | 実施例[6]  | 20～50  |
| 8   | 比較例[2]2-3 | 5～10  | 29  | 比較例[11] | 40～55  |
| 9   | 比較例[2]2-4 | 2～5   | 30  | 比較例[12] | 20～45  |
| 10  | 実施例[2]4-1 | 20～40 | 31  | 比較例[13] | 40～80  |
| 11  | 実施例[2]4-2 | 15～25 | 32  | 比較例[14] | 20～40  |
| 12  | 実施例[2]4-3 | 5～15  | 33  | 比較例[15] | 20～40  |
| 13  | 実施例[2]4-4 | 5～10  | 34  | 比較例[16] | 80～120 |
| 14  | 比較例[3]    | 40～70 | 35  | 実施例[7]  | 30～60  |
| 15  | 比較例[4]5-1 | 40～70 | 36  | 実施例[8]  | 50～70  |
| 16  | 比較例[4]5-2 | 40～60 | 37  | 比較例[17] | 55～100 |
| 17  | 比較例[4]5-3 | 30～55 | 38  | 比較例[18] | 40～50  |
| 18  | 比較例[4]5-4 | 20～40 | 39  | 比較例[19] | 70～120 |
| 19  | 実施例[3]    | 10～30 | 40  | 比較例[20] | 50～65  |
| 20  | 実施例[4]    | 15～40 | 41  | 比較例[21] | 30～50  |
| 21  | 実施例[5]    | 30～50 | 42  | 比較例[22] | 80～130 |

【0100】上記表10中、結露量の単位は $g/m^2/hr$ であり、また、この測定方法はデータの数値がばらつくため測定値の最低値～最大値という表わし方をした。

【0101】

【発明の効果】以上説明したように本発明の結露防止機能を有する防水透湿性加工剤にあっては、上述のような

構成としたことにより、繊維製品に簡便な加工方法で優れた防水性、透湿性と通気性を付与し、しかも結露防止効果が優れたドライタッチでソフトな風合を備え、経済性に優れた製品を提供することが可能となり、防水透湿性加工剤として極めて有用であり、またこの結露防止機能を有する防水透湿性加工剤によって加工した繊維布帛は防水透湿性繊維布帛として極めて有用なものとなる。

フロントページの続き

(72)発明者 北 伸也  
石川県石川郡美川町永代町ヲ-114

(72)発明者 菅野 俊司  
石川県加賀市大聖寺上福田町ホ-45